

CH 675120 A5



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 675120 A5

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C 04 B 35/49  
C 04 B 35/48

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 1955/88

22 Anmeldungsdatum: 24.05.1988

24 Patent erteilt: 31.08.1990

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 31.08.1990

73 Inhaber:  
Schweizerische Aluminium AG, Chippis,  
Zustelladresse: Neuhausen am Rheinfall

72 Erfinder:  
Gauckler, Ludwig, Schaffhausen  
Hofmann, Heinrich, Andelfingen  
Overturf, Dale, Hallau

54 Tetragonale Zirkonoxidkeramik.

57 Tetragonale Zirkonoxidkeramik hat den Nachteil, dass sie beim Auslagern im Temperaturbereich von 100 bis 400 °C instabil wird, wobei das tetragonale ZrO<sub>2</sub> sich zum monoklinen ZrO<sub>2</sub> umwandelt.

Dieser Nachteil wird bei einer Zirkonoxidkeramik vermieden, welche 7 bis 12 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und das kornwachstumshemmende, zur Stabilisierung der tetragonalen Phase des ZrO<sub>2</sub> befähigte Zusätze und/oder eine inerte zweite Phase enthält.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft tetragonale Zirkonoxidkeramik, nachfolgend als TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal)-Keramik bezeichnet.

Die bekannte TZP-Keramik, welche zur Stabilisierung der tetragonalen Zirkonoxidphase üblicherweise 3 Mol-%  $Y_2O_3$ , 5,4 Gew.-%  $Y_2O_3$  entsprechend, enthält, weist eine hohe Festigkeit, hohe Zähigkeit und einen hohen Verschleisswiderstand auf. Derartiges Material wird daher vor allem als sogenannte Mechanokeramik eingesetzt. Der Einsatz von TZP-Keramik wird jedoch durch das Auftreten eines starken Festigkeitsabfalls bei Temperaturen zwischen 100 und 400°C an Luft, in Wasser oder anderen polaren Flüssigkeiten und Gasen sehr stark eingeschränkt, wenn sich das Material über längere Zeit in diesem Temperaturbereich befindet. Der Festigkeitsabfall wird zudem sowohl vom atmosphärischen als auch mechanischen Druck beeinflusst.

Es wurde bereits früher vermutet, dass der oben genannte Festigkeitsabfall auf das chemische Verhalten von  $Y_2O_3$  zurückzuführen sein muss. Daher wurden zur Stabilisierung des Zirkonoxids in der tetragonalen Phase diverse Versuche unternommen,  $Y_2O_3$  durch andere Legierungselemente zu ersetzen, um die tetragonale Struktur des Zirkonoxids einerseits bei der Herstellung der Keramik bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren und andererseits bei einer erneuten Erwärmung von Raumtemperatur auf 100 bis 400°C eine Umwandlungsverhinderung herbeizuführen.

So haben Sato et al. (International Journal of High Technology Ceramics 2, 167 bis 177, 1986) versucht, die Stabilität von TZP-Keramik durch Zulegieren von  $TiO_2$  und  $CeO_2$  zu 3 Mol-%  $Y_2O_3$  zu erhöhen. Sie konnten zeigen, dass  $TiO_2$  und  $CeO_2$  die Stabilität der Keramik zwar erhöhen, jedoch die mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden und das Sinterverhalten ebenfalls negativ beeinflusst wird. Zudem wurden 5 Mol-%  $CeO_2$  benötigt, was wegen des nicht billigen Oxids bei wirtschaftlicher Betrachtungsweise zur Herstellung von TZP-Keramik zu teuren Produkten führt. Die ungünstigen mechanischen Eigenschaften sind möglicherweise auf das bekannte Phänomen, das  $TiO_2$  das Kornwachstum fördert, zurückzuführen.

Angesichts dieser Gegebenheiten haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, eine Keramik der eingangs erwähnten Art zu schaffen, welche einen starken Festigkeitsabfall aufgrund der Phasenumwandlung des  $ZrO_2$  von tetragonal zu monoklin im Temperaturbereich von 100 bis 400°C nicht aufweist, wobei die mechanischen Eigenschaften der Keramik im Bereich der mit  $Y_2O_3$  stabilisierten TZP-Keramik liegen soll. Zur Erreichung der gestellten Aufgabe soll ferner ein Verfahren angegeben werden.

Die gestellte Aufgabe wird durch eine Keramik gelöst, welche sich nach dem Wortlaut des Anspruchs 1 auszeichnet. Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemässen Keramik ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 7. Ein Ver-

fahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Keramik ist durch die Merkmale des Anspruchs 8 gekennzeichnet.

Die Tatsache, dass  $TiO_2$  die tetragonale Phase des  $ZrO_2$  bei erhöhten Temperaturen stabilisiert, ist bekannt. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, dass bei der Anwesenheit von 7 bis 12 Gew.-%  $TiO_2$ , insbesondere bei Anwesenheit von 8 bis 10 Gew.-%  $TiO_2$ , die mechanischen Eigenschaften der TZP-Keramik im Bereich der an sich üblichen Werte – Biegefestigkeit zwischen 1000 und 2500 MPa; Zähigkeit 6 bis 12 MPa m – liegen und ein Festigkeitsabfall im Temperaturbereich von 100 bis 400°C an Luft, in Wasser oder anderen polaren Flüssigkeiten und Gasen nicht auftritt, wenn gleichzeitig das üblicherweise bei Anwesenheit von  $TiO_2$  auftretende starke Kornwachstum durch die Anwesenheit mindestens eines Kornwachstumshemmenden Stoffes, der ebenfalls die Eigenschaft, die tetragonale Phase des  $ZrO_2$  zu stabilisieren, aufweist, verhindert wird. Stoffe, die als Kornwachstumshemmer wirken, sind bevorzugt die tetragonale Phase des  $ZrO_2$  stabilisierenden Seltenerdmetallen, insbesondere  $Y_2O_3$ , wenn sie in Mengen von max. 3 Gew.-% eingesetzt werden, und/oder eine inerte zweite Phase, insbesondere  $Al_2O_3$ , wenn diese nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, der Keramik ausmacht. Wird nur ein Typ dieser Kornwachstumshemmer eingesetzt, hat es sich als zweckmässig erwiesen, diesen in der maximalen oder nahezu maximalen Menge einzusetzen. Bei Verwendung beider Wachstumshemmerarten kann je nach Anteil des einen der andere Anteil bis auf nahezu 0 herabsinken. In jedem Fall weist die erfindungsgemässe TZP-Keramik Kristallitgrössen von kleiner/gleich 1 µm auf. Dabei ist die Dichte grösser/gleich 98% der theoretischen Dichte.

Bei wirtschaftlicher Betrachtungsweise ist das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen TZP-Keramik auf Grund der mindestens 100°C tiefer liegenden Sintertemperatur in der Lage, TZP-Keramik kostengünstiger als bisher herzustellen.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen TZP-Keramik müssen die Rohstoffe sehr feinkörnig sein. Bevorzugt werden Kristallitgrössen von unter 0,1 µm. Alle Zusätze, einschliesslich  $TiO_2$ , müssen sehr homogen im  $ZrO_2$ -Rohstoff verteilt sein. In den nachfolgenden Beispielen wurde in an sich bekannter Weise als Ausgangsmaterial  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $TiCl_4$  und  $AlCl_3$  benutzt, wobei das  $TiCl_4$  vor dem Mischen mit der wässrigen Lösung in ein Alkoholat umgesetzt wurde. Die Pulver wurden anschliessend aus der Lösung nach den bekannten Verfahren kogefällt, kalziniert und aufbereitet. Grundsätzlich können als Ausgangsmaterialien jedoch auch alle wasserlöslichen Zr-, Ti- und Al-Salze verwendet werden.

### Beispiel 1

Fünf Proben einer Legierung mit 2,5 Gew.-%  $Y_2O_3$  und 8 Gew.-%  $TiO_2$ , Rest  $ZrO_2$ , wurden im

Temperaturbereich zwischen 1100 und 1300°C während 1 bis 5 Stunden gebrannt.

Die Proben wiesen bei Raumtemperatur nur die tetragonale  $ZrO_2$ -Phase auf. Beim Auslagern der Proben über 1000 Stunden im Temperaturbereich 100 bis 400°C zeigte sich nach Wiederabkühlung auf Raumtemperatur keine Phasenumwandlung. Die tetragonale Phase des  $ZrO_2$  war stabil. Die Biegefestigkeit lag zwischen 1800 und 2000 MPa; die Zähigkeit zwischen 9 und 12 MPa m, die Vicker-Härte bei 9 bis 11 GPa. Im Autoklaventest – 250°C, 35 bar, Wasser, 16 Stunden – erwiesen sich alle Proben ebenfalls als stabil. Die Kristallitgrösse lag bei allen Proben unter 1 µm, die Dichte immer über 98 % der theoretischen Dichte des tetragonalen  $ZrO_2$ . Dem gegenüber hatte sich unter gleichen Bedingungen eine Y-stabilisierte TZP-Keramik nach dem Stand der Technik nach einer Stunde bereits umgewandelt.

#### Beispiel 2

Bei zweimal 6 Proben, enthaltend als Legierungsbestandteile zwischen 7 bis 12 Gew.-%  $TiO_2$  und 15 bis 30 Gew.-%  $Al_2O_3$ , Rest  $ZrO_2$ , wurden jeweils die gleichen Proben einmal im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1300°, ein anderes Mal zwischen 1500 bis 1600° gebrannt. Alle Proben wiesen eine Kristallitgrösse bis maximal 1 µm auf. Die Dichte betrug mindestens 98% der theoretischen Dichte. Auch sonst zeigten alle Proben die in Beispiel 1 beschriebenen Phänomene.

Dieses Beispiel zeigt, dass es zur Herstellung der erfindungsgemässen TZP-Keramik ausreichend ist, den Sintervorgang bei 1100 bis 1300°C vorzunehmen.

#### Beispiel 3

8 Proben mit 8 Gew.-%  $TiO_2$ , 0 bis 30 Gew.-%  $Al_2O_3$  und 0 bis 3 Gew.-%  $Y_2O_3$ , Rest  $ZrO_2$ , wobei bei den beiden letzteren die eine Komponente den Maximalanteil aufwies, wenn die andere Komponente nicht vorhanden war, als Legierungsbestandteile wurden bei 1100°C gebrannt. Die gesinterten Proben zeigten wiederum die in Beispiel 1 beschriebenen Eigenschaften, die mit hohen  $Al_2O_3$ -Gehalten versehenen Proben wiesen allerdings gegenüber diesen eine höhere Härte, nämlich Vickers-Härte 12 bis 13, auf.

#### Vergleichsbeispiele

Es wurden Proben mit kleiner/gleich 2,5 Gew.-%  $Y_2O_3$  und weniger als 8 Gew.-%  $TiO_2$  hergestellt und im Temperaturbereich von 1100 bis 1600° gebrannt. Bereits nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur hatte sich das  $ZrO_2$  bei allen Proben in die monokline Phase umgewandelt.

Bei Proben mit  $Y_2O_3$ -Gehalten von kleiner/gleich 2,5 Gew.-% und über 12 Gew.-% liegenden  $TiO_2$ -Gehalten, die im Temperaturbereich von 1100°C bis 1600°C gebrannt wurden, wurde immer eine zweite Phase,  $ZrO_2 \cdot TiO_2$ , festgestellt. Darüber hinaus lag die Dichte bei maximal 95% der theoretischen Dichte

des  $ZrO_2$ . Die mechanischen Eigenschaften lagen unter denen der an sich bekannten TZP-Keramik.

#### Patentansprüche

1. Tetragonale Zirkonoxidkeramik, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben  $ZrO_2$  7 bis 12 Gew.-%  $TiO_2$  und kornwachstumshemmende, sowie zur Stabilisierung der tetragonalen Phase des  $ZrO_2$  befähigte Zusätze und/oder eine kornwachstumshemmende inerte zweite Phase enthält.

2. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 8 bis 10 Gew.-%  $TiO_2$  enthält.

3. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis max. 3 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2,5 Gew.-%, zur Stabilisierung der tetragonalen Phase des  $ZrO_2$  befähigte Selteneerden, insbesondere  $Y_2O_3$  enthält.

4. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 30 Gew.-%  $Al_2O_3$  enthält.

5. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 15 bis 30 Gew.-%  $Al_2O_3$  enthält.

6. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitgrösse kleiner/gleich 1 µm beträgt.

7. Tetragonale Zirkonoxidkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte grösser/gleich 98% der theoretischen Dichte beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung von tetragonaler Zirkonoxidkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die sehr feinkörnigen, homogenisierten und verdichteten Rohstoffpulvergemische im Temperaturbereich von 1100 bis 1300°C gesintert werden.